



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002352868 A**(43) Date of publication of application: **06.12.02**

(51) Int. Cl.

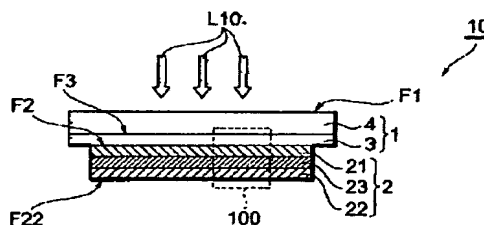
**H01M 14/00****H01L 31/04**(21) Application number: **2001160954**(22) Date of filing: **29.05.01**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC AISIN SEIKI CO LTD**(72) Inventor: **HIGUCHI KAZUO  
TSUKIGASE AZUSA  
INABA TADASHI  
AZUMA HIROZUMI  
MOTOHIRO TOMOMI  
TOYODA TATSUO  
NAKAJIMA JUNJI  
SANO TOSHIYUKI**(54) **OPTICAL ELECTRODE AND DYE SENSITIZING  
TYPE SOLAR BATTERY HAVING THE SAME**

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical electrode having a superior incident light absorbing efficiency and a dye sensitizing type solar battery having a superior energy conversion efficiency.

**SOLUTION:** The optical electrode 10 has a semiconductor electrode 2 with a light receiving surface F2, and a transparent electrode 1 arranged on the light receiving surface F2 so that the transparent electrode is adjacent to the semiconductor electrode. The semiconductor electrode 2 comprises a plurality of more than three layers, each of which contains oxide semiconductor particles as a semiconductor material. The average particle diameter of the oxide semiconductor particles included in each layer increases from the most inner layer 21 arranged in the closest position to the transparent electrode to the most outer layer 22 arranged in the farthest position to the transparent electrode.



(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-352868

(P2002-352868A)

(43)公開日 平成14年12月6日(2002.12.6)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース(参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2001-160954(P2001-160954)

(22)出願日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 樋口 和夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

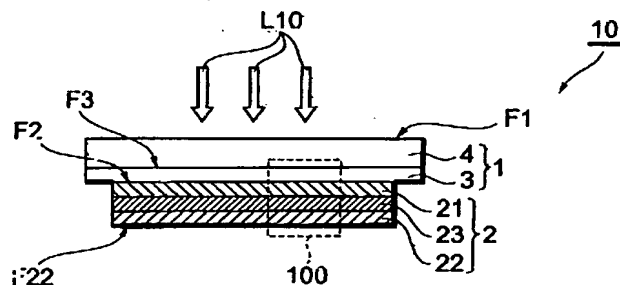
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池

(57)【要約】

【課題】 優れた入射光吸収効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 光電極10は、受光面F2を有する半導体電極2と、受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とを有する。そして、半導体電極2は3層以上の複数の層から構成されており、複数の層の各層には、半導体材料として酸化物半導体粒子が含まれており、かつ、各層に含まれる酸化物半導体粒子の平均粒径は、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層21から透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層22にかけて増加していることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、前記半導体電極が3層以上の複数の層から構成されており、前記複数の層の各層には、半導体材料として酸化物半導体粒子が含まれており、かつ、前記各層に含まれる前記酸化物半導体粒子の平均粒径が、前記透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層から前記透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層にかけて増加していること、を特徴とする光電極。

【請求項2】 前記最外部の層における前記酸化物半導体粒子の平均粒径が50～500nmであり、かつ、前記最外部の層における前記酸化物半導体粒子の平均粒径と前記最内部の層における前記酸化物半導体粒子の平均粒径との差が10～400nmであること、を特徴とする請求項1に記載の光電極。

【請求項3】 前記酸化物半導体粒子が、平均粒径が5～100nmである小径粒子と平均粒径が100nmを超える大径粒子とからなり、前記小径粒子と前記大径粒子との含量に対する大径粒子の配合割合が、前記最内部の層から前記最外部の層にかけて増加していること、を特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項4】 前記最内部の層を除く前記複数の層の各層に含まれる前記酸化物半導体粒子が、平均粒径が5～100nmである小径粒子と平均粒径が100nmを超える大径粒子とからなり、前記最内部の層に含まれる前記酸化物半導体粒子は前記小径粒子であり、前記小径粒子と前記大径粒子との含量に対する大径粒子の配合割合が、前記複数の層のうち前記最内部の層に最も近い位置に配置される層から前記最外部の層にかけて増加していること、を特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項5】 前記複数の層の少なくとも1つの層に、平均粒径の異なる少なくとも2種の前記酸化物半導体粒子が含有されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項6】 受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、前記半導体電極と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、前記光電極が請求項1～5の何れかに記載の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球温暖化やエネルギー問題に対する関心の高まりとともに太陽電池の様々な開発が進められている。その太陽電池の中でも、色素増感型太陽電池は使用する材料が安価であること、比較的シンプルなプロセスで製造できること等からその実用化が期待されている。

【0003】従来の色素増感型太陽電池においては、半導体電極に含有される増感色素の吸収係数が小さいことから、赤外～近赤外の波長領域の光は半導体電極に入射しても当該半導体電極内において十分に吸収されずに透過してしまい、光電変換反応の進行に寄与していなかった。

【0004】そのため、色素増感型太陽電池の実用化に向けて、光電極に備えられる半導体電極における入射光の吸収効率を向上させることにより、電池のエネルギー変換効率を向上させるための様々な検討が行われている。なお、色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ (%)は、下記式(1)で表される。また、下記式(1)中、 $P_0$ は入射光強度[mWcm<sup>-2</sup>]、 $V_{oc}$ は開放電圧[V]、 $I_{sc}$ は短絡電流密度[mAcm<sup>-2</sup>]、F.F.は曲線因子(Fill Factor)を示す。

$$\eta = 100 \times (V_{oc} \times I_{sc} \times F.F.) / P_0 \cdots (1)$$

【0005】上記の検討としては、例えば、特開平10-255863号公報には、平均粒径が例えば80nm以下である小さな半導体粒子を構成材料とする半導体電極(光吸収粒子層)の電解質溶液に接する側の面上に、平均粒径が例えば200～500nmである大きな半導体粒子を構成材料とする層(光反射粒子層)を設けて光電極を構成し、当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その吸収効率を向上させることを意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

【0006】また、特開2000-106222号公報には、半導体電極内に粒径の大きな半導体粒子(平均粒径:10～300nm)と、粒径の小さな半導体粒子(平均粒径:10nm以下)とを混在させて当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その吸収効率を向上させることを意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らは、上記の特開平10-255863号公報の光電極を備えた色素増感型太陽電池及び特開2000-106222号公報に記載の光電極を備えた色素増感型太陽電池のいずれであっても、光電極を構成する半導体電極において十分な入射光の吸収効率を得られておらず、電池として十分なエネルギー変換効率を得ることができず未だ不十分であるということを見出した。

【0008】すなわち、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池は、いずれにおいても大きな半導体結晶粒子による光散乱の結果、大きな半導体粒子がない場合に比べて半導体電極内を通過する光路長は長くなり光の利用率は増加するが、あくまで散乱現象を利用しているため、一部はどうしても半導体電極を通過してしまうという問題があった。特に、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池のように、半導体電極に球形の大きな半導体粒子が混入されていると、半導体電極において吸収されずに透過してしまう入射光の割合が大きくなり、その結果、半導体電極内での光の閉じ込め効果が小さくなり、入射光吸収効率が小さくなっていった。また、大きな半導体結晶粒子が多くなると、色素が吸着する半導体表面の総表面積が減って光吸収率が減少してしまい、かえってエネルギー変換効率が低下してしまうという問題もあった。

【0009】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、優れた入射光吸収効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、光電極を構成する半導体電極を少なくとも3層以上の複数の層からなる構成とし、各層に含まれる酸化半導体粒子が、透明電極に最も近い位置に配置される層から透明電極に対して最も遠い位置に配置される層にかけて増加させることによって、半導体電極中での入射光の光閉じ込め効果を大きく向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、半導体電極が3層以上の複数の層から構成されており、複数の層の各層には、半導体材料として酸化半導体粒子が含まれており、かつ、各層に含まれる酸化半導体粒子の平均粒径が、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層から透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層にかけて増加していること、を特徴とする光電極を提供する。

【0012】半導体電極を上記の構成とすることにより、各層の酸化半導体粒子上における散乱光の量を、半導体電極の受光面から半導体電極の電解質に接することになる面（以下、裏面という）にかけた半導体の厚み方向に沿って徐々に増加させることができる。そのため、本発明の光電極は、先に述べた特開平10-255863号公報の光電極及び特開2000-106222号公報に記載の光電極のいずれに比較しても、半導体電極内における光散乱効率をより確実に向上させることができる。従って、本発明の光電極は優れた入射光吸収効率を得ることができる。

【0013】ここで、本発明において、「各層に含まれる酸化半導体粒子の平均粒径が、最内部の層から最外部の層にかけて増加している」状態とは、一端に位置する最外部の層の酸化半導体粒子の平均粒径が他端に位置する最内部の層の酸化半導体粒子の平均粒径よりも最終的に大きくなっており、複数の層を全体としてみた場合に各層の酸化半導体粒子の平均粒径が最内部の層から最外部の層にかけて概略的に増加している状態を示す。

【0014】例えば、最内部の層から最外部の層にかけて酸化半導体粒子の平均粒径が単調に増加している状態であってもよい。また、例えば、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化半導体粒子の平均粒径が同じ値をとる状態であってもよい。更に、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化半導体粒子の平均粒径を比較した場合、最内部の層の側に位置する層の平均粒径が最外部の層の側に位置する層の平均粒径よりも大きい場合であってもよい。ただし、半導体電極の入射光の吸収効率を十分に確保する観点から、最内部の層から最外部の層にかけて酸化半導体粒子の平均粒径が単調に増加している状態、又は、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化半導体粒子の平均粒径が同じ値をとる状態が好ましい。

【0015】また、本発明の光電極においては、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径が50～500nmであり、かつ、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径と最内部の層における酸化半導体粒子の平均粒径との差が10～400nmであることが好ましい。これにより、半導体電極内における光散乱効率をより精密に向上させることができる。

【0016】ここで、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径が50nm未満であると、増感色素が吸収できる光を散乱する大径粒子の量及びその割合が減少し光散乱効率が不十分となるおそれがある。一方、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径が500nmを超えると、電極内の増感色素量が減少し入射光吸収効率が低下するおそれがある。また、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径と最内部の層における酸化半導体粒子の平均粒径との差が10nm未満であると、光閉じ込め効果が不十分となるおそれがある。一方、この差が400nmを超えると、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径が大きくなり電極内の増感色素量が減少するおそれがある。

【0017】そして、上記と同様の観点から、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径は70～400nmであることがより好ましく、80～300nmであることが更に好ましい。また、最外部の層における酸化半導体粒子の平均粒径と最内部の層における酸化半導体

導体粒子の平均粒径との差は20～300nmであることがより好ましく、25～250nmであることが更に好ましい。

【0018】更に、本発明の光電極は、半導体電極の各層に含まれる酸化半導体粒子が、平均粒径が5～100nmである小径粒子と平均粒径が100nmを超える大径粒子とからなり、小径粒子と大径粒子との含量に対する大径粒子の配合割合が、最内部の層から最外部の層にかけて増加しているものであってもよい。

【0019】このように、半導体電極の各層に含有させる酸化半導体粒子として上記の小径粒子と大径粒子とを混合して使用し、更に、その配合条件を上記の通りとすることによっても、各層に含まれる酸化半導体粒子の平均粒径を先に述べたように最内部の層から最外部の層にかけて増加させることができる。

【0020】ここで、この場合、上記の小径粒子の平均粒径が5nm未満であると、半導体電極層内の細孔径が小さくなり、増感色素の吸着時間の増大や増感色素の電解液中への拡散が困難となるおそれがある。一方、小径粒子の平均粒径が100nmを超えると、電極内の増感色素の量が減少するおそれがある。また、大径粒子の平均粒径が100nm以下であると、光散乱効果が小さく光閉じ込め効果が不十分となるおそれがある。そして、上記と同様の観点から、小径粒子の平均粒径は10～80nmであることがより好ましく、15～70nmであることが更に好ましい。また、大径粒子の平均粒径は100nmよりも大きく600nm以下であることがより好ましく、120～450nmであることが更に好ましい。

【0021】また、この場合、先に述べた各層に含まれる酸化半導体粒子の平均粒径についての条件と同様の条件を満たす観点から、最外部の層における小径粒子と大径粒子との含量に対する大径粒子の配合割合は5～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

【0022】また、本発明の光電極は、半導体電極の最内部の層を除く複数の層の各層に含まれる酸化半導体粒子が、平均粒径が5～100nmである小径粒子と平均粒径が100nmを超える大径粒子とからなり、最内部の層に含まれる酸化半導体粒子は小径粒子であり、小径粒子と大径粒子との含量に対する大径粒子の配合割合が、複数の層のうち最内部の層に最も近い位置に配置される層から最外部の層にかけて増加しているものであってもよい。

【0023】このように、半導体電極の各層に含有させる酸化半導体粒子として、最内部の層に含まれる酸化半導体粒子としては上記の小径粒子を使用し、最内部の層を除く複数の層の各層に含まれる酸化半導体粒子としては上記の小径粒子と大径粒子とを混合して使用し、更に、その配合条件を上記の通りとすることによ

ても、各層に含まれる酸化半導体粒子の平均粒径を先に述べたように最内部の層から最外部の層にかけて増加させることができる。

【0024】この場合にも、小径粒子の平均粒径は10～80nmであることがより好ましく、15～70nmであることが更に好ましい。また、大径粒子の平均粒径は100nmよりも大きく600nm以下であることがより好ましく、120～450nmであることが更に好ましい。更に、最外部の層における小径粒子と大径粒子との含量に対する大径粒子の配合割合は5～100質量%であることが好ましく、20～100質量%であることがより好ましい。

【0025】また、本発明の光電極は、半導体電極の複数の層の少なくとも1つの層に、平均粒径の異なる少なくとも2種の酸化半導体粒子が含有されているものであってもよい。この場合にも、各層に含まれる酸化半導体粒子の平均粒径を先に述べたように最内部の層から最外部の層にかけて増加させることができる。例えば、半導体電極の複数の層のうち、平均粒径の異なる少なくとも2種の酸化半導体粒子からなる層を1つのみとし、他の各層は1種の酸化半導体粒子からなる層としてもよい。また、この場合、平均粒径の異なる少なくとも2種の酸化半導体粒子として、平均粒径が5～100nmである小径粒子と平均粒径が100nmを超える大径粒子とを用いてもよい。

【0026】また、本発明は、受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、光電極が前述した本発明の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池を提供する。このように、前述した本発明の光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の光電極及び色素増感型太陽電池の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0028】〔第一実施形態〕図1は、本発明の光電極の第一実施形態を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図である。更に、図3は、図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【0029】図1に示す光電極10は、主として、受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極2の受光面F2上に隣接して配置された透明電極1ととから構成されている。また、図3に示す色素増感型太陽電池20は、主として、図1に示した光電極10と、対極CE

と、スペーサーSにより光電極10と対極CEとの間に形成される空隙に充填された電解質Eとから構成されている。そして、半導体電極2は、受光面F2と反対側の裏面F22において電解質Eと接触している。

【0030】この色素増感型太陽電池20は、透明電極1を透過して半導体電極2に照射される光L10によって半導体電極2内において電子を発生させる。そして、半導体電極2内において発生した電子は、透明電極1に集められて外部に取り出される。

【0031】透明電極1の構成は特に限定されるものではなく、通常の色素増感型太陽電池に搭載される透明電極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1は、ガラス基板等の透明基板4の半導体電極2の側に光を透過させるためのいわゆる透明導電膜3をコートした構成を有する。この透明導電膜3としては、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いればよい。例えば、フッ素ドーパ $\text{SnO}_2$ コートガラス、ITOコートガラス、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ コートガラス等が挙げられる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよい。

【0032】透明基板4としては、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いてよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に荒らすなどして光の反射を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するものであれば材質はガラスでなくてもよく、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などでもよい。

【0033】図1及び図2に示すように、半導体電極2は、酸化物半導体粒子を構成材料とする3つの層から構成されている。すなわち、半導体電極2は、透明電極1に最も近い位置に配置される最内部の層21と、透明電極1に対して最も遠い位置に配置される最外部の層22と、最内部の層21と最外部の層22との間に配置される内部層23とから構成されている。そして、3つの層にそれぞれ含まれている酸化物半導体粒子の平均粒径を比較すると、各層ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加している。更に、最外部の層における酸化物半導体粒子の平均粒径は好ましくは70～400nmとなるように調節されており、最外部の層における酸化物半導体粒子の平均粒径と最内部の層における酸化物半導体粒子の平均粒径との差は好ましくは20～300nmとなるように調節されている。この光電極10においては、上記の構造を有する半導体電極2を備えることにより、当該半導体電極2内における入射光の吸収効率の向上が図られている。

【0034】すなわち、図2に示すように、透明電極1の受光面F1から入射し最内部の層21内を透過する光

L10の一部は、内部層23に含有される平均粒径のより大きな酸化物半導体粒子P3上で効率よく反射されて、散乱光L12となり再び最内部の層21に効率よく戻される。更に、内部層23内を透過する光（図示せず）の一部も、最外部の層22に含有されている酸化物半導体粒子P3上で効率よく反射されて、散乱光（図示せず）となり再び最内部の層21に効率よく戻される。この半導体電極2の各層内における高い光閉込め効果により、半導体電極2において優れた入射光吸収効率を得ることができる。

【0035】図2に示すように、半導体電極2の最内部の層21は、主として、酸化物半導体粒子（小径粒子）P1とこの酸化物半導体粒子P1の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。また、内部層23及び最外部の層22は、主として、酸化物半導体粒子P1と、この酸化物半導体粒子P1よりも粒径の大きな酸化物半導体粒子（大径粒子）P3と、これら酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。

【0036】ここで、酸化物半導体粒子（小径粒子）P1の平均粒径は好ましくは5～100nmとなるように調節されている。また、酸化物半導体粒子（大径粒子）P3の平均粒径は好ましくは100nmよりも大きくなるように調節されている。そして、最外部の層22における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との含量に対する酸化物半導体粒子P3の配合割合は、内部層23における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との含量に対する酸化物半導体粒子P3の配合割合よりも大きくなるように調節されている。その結果、各層ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加することになる。なお、この光電極10の場合には、最内部の層21には、酸化物半導体粒子P3は実質的に含有されていない。

【0037】上記酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3は特に限定されるものではなく、公知の酸化物半導体等を使用することができる。酸化物半導体としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等を用いることができる。

【0038】また、半導体電極2の第一の半導体層5及び第二の半導体層6に含有させる増感色素P2は特に限定されるものではなく、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増感色素P2としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及び亜鉛の錯体（例えばシスージアネートービス（2、2'-ビピリジル-4、4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II））等が挙げられる。有機色素として

は、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0039】また、半導体電極2の厚みは、3～50  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～30  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、6～18  $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。半導体電極の厚みが3  $\mu\text{m}$ 未満となると、色素吸着量が少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくなる。一方、半導体電極の厚みが50  $\mu\text{m}$ を超えると、電気抵抗が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失量が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、光励起されて半導体への電子注入を果した後の色素に対する $\text{I}^-$ からの電子注入によって $\text{I}_3^-$ の対極への搬出が阻害され、電池の出力特性が低下する傾向が大きくなる。

【0040】また、対極CEは、特に限定されるものではなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル等に通常用いられている対極と同じものを用いてよい。例えば、前述の透明電極1と同じ構成を有するものであってもよく、透明電極1と同様の透明導電膜3上にPt等の金属薄膜電極を形成し、金属薄膜電極を電解質Eの側に向けて配置させるものであってもよい。また、透明電極1の透明導電膜3に白金を少量付着させたものであってもよく、白金などの金属薄膜、炭素などの導電性膜などであってもよい。

【0041】更に、電解質Eの組成も光励起され半導体への電子注入を果した後の色素を還元するための酸化還元種を含んでいれば特に限定されないが、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 等の酸化還元種を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく用いられる。具体的には、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものなどを用いることができる。その他、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 系、キノン/ヒドロキノン系などのレドックス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒（およびこれらの混合溶媒）に溶かしたものも使用できる。

【0042】また、スペーサーSの構成材料は特に限定されるものではなく、例えば、シリカビーズ等を用いることができる。

【0043】次に、図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20の製造方法の一例について説明する。

【0044】まず、透明電極1を製造する場合は、ガラス基板等の基板4上に先に述べたフッ素ドーパ $\text{SnO}_2$ 等の透明導電膜3をスプレーコートする等の公知の方法を用いて形成することができる。

【0045】次に、透明電極1の透明導電膜3上に半導体電極2の各層を形成する方法としては、例えば、以下の方法がある。すなわち、まず、酸化チタン等の半導体粒子P1を分散させた最内部の層21を形成するための分散液を調製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、

または両者の混合溶媒など酸化物半導体粒子P1を分散できるものなら特に限定されない。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘度調節剤を加えてもよい。次に、分散液を透明電極1の透明導電膜3上に塗布し、次いで乾燥する。このときの塗布方法としてはバーコーター法、印刷法などを用いることができる。そして、乾燥した後、空气中、不活性ガス或いは窒素中で加熱、焼成して半導体電極2の最内部の層21（多孔質半導体膜）を形成する。このときの焼成温度は300～800℃が好ましい。焼成温度が300℃未満であると酸化物半導体粒子P1間の固着、基板への付着力が弱くなり十分な強度がでなくなるおそれがある。焼成温度が800℃を超えると酸化物半導体粒子P1間の固着が進み、半導体電極2（多孔質半導体膜）の表面積が小さくなるおそれがある。

【0046】次に、最内部の層21上に内部層23を形成する場合には、例えば、上記の最内部の層21を形成するための分散液に、所定量の酸化物半導体粒子P3を更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、上述した最内部の層21を形成する方法と同様にして内部層23を形成することができる。更に、内部層23上に最外部の層22を形成する場合にも、例えば、上記の最内部の層21を形成するための分散液に、所定量の酸化物半導体粒子P3を更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、上述した最内部の層21を形成する方法と同様にして内部層23上に最外部の層22を形成することができる。

【0047】次に、半導体電極2中に浸着法等の公知の方法により増感色素P2を含有させる。増感色素P2は半導体電極2に付着（化学吸着、物理吸着または堆積など）させることにより含有させる。この付着方法は、例えば色素を含む溶液中に半導体電極2を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し還流させるなどして増感色素の吸着、堆積を促進することができる。なお、このとき、色素の他に必要に応じて、銀等の金属やアルミナ等の金属酸化物を半導体電極2中に含有させてもよい。

【0048】なお、半導体電極2内に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、各層それぞれの形成時毎、或いは、各層全てを形成した時などに公知の方法により適宜施してもよい。

【0049】また、透明電極1の透明導電膜3上に半導体電極2を形成する他の方法としては、以下の方法がある。すなわち、透明電極1の透明導電膜3上に $\text{TiO}_2$ 等の半導体を膜状に蒸着させる方法を用いてもよい。透明導電膜3上に半導体を膜状に蒸着させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスティオンビーム蒸着等の物理蒸着法を用いてもよく、酸素等の反応性ガス中で金属等を蒸発させ、反応生成物を透明導電膜

3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更に、反応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸着法を用いることもできる。

【0050】このようにして光電極10を作製した後は、公知の方法により対極CEを作製し、これと光電極10と、スペーサSを図1に示すように組み上げて、内部に電解質Eを充填し、色素増感型太陽電池20を完成させる。

【0051】[第二実施形態]以下、図4を参照しながら本発明の光電極の第二実施形態について説明する。なお、上述した第一実施形態に関して説明した要素と同一の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図4は、本発明の光電極の第二実施形態の半導体電極の内部構造を示す模式断面図である。

【0052】本実施形態の光電極11(図示せず)は、図4に示すように、半導体電極2の最内部の層21にも酸化物半導体粒子(大径粒子)P3が含まれており、各層における酸化物半導体粒子P1(小径粒子)と酸化物半導体粒子(大径粒子)P3との含量に対する酸化物半導体粒子(大径粒子)P3の配合割合が、最内部の層21から最外部の層22にかけて増加していること以外は、図1に示す光電極10と同様の構成を有している。これにより、各層ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加することになる。この光電極11においては、上記の構造を有する半導体電極2を備えることにより、当該半導体電極2内における入射光の吸収効率の向上が図られている。

【0053】そして、この光電極11を備えた色素増感型太陽電池(図示せず)は、当該光電極11以外は図1に示した色素増感型太陽電池10と同様の構成を有する。また、光電極11及び光電極11を備えた色素増感型太陽電池の製造方法は特に限定されず、例えば、先に述べた光電極10及び色素増感型太陽電池20と同様の方法により製造することができる。

【0054】[第三実施形態]以下、図5を参照しながら本発明の光電極の第三実施形態について説明する。なお、上述した第一実施形態に関して説明した要素と同一の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図5は、本発明の光電極の第三実施形態の半導体電極の内部構造を示す模式断面図である。

【0055】本実施形態の光電極12(図示せず)は、図5に示すように、半導体電極2の最外部の層22を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P3のみである以外は、図1に示す光電極10と同様の構成を有している。すなわち、図5に示す半導体電極2は、内部層22のみが平均粒径の異なる2種の酸化物半導体粒子(酸化物半導体粒子P1(小径粒子)及び酸化物半導体粒子(大径粒子)P3)から構成されており、それ以外の層は1種類の酸化物半導体粒子により形成されている。この場合にも、各層ごとの酸化物半導体粒子の平均

粒径は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加することになる。この光電極12においては、上記の構造を有する半導体電極2を備えることにより、当該半導体電極2内における入射光の吸収効率の向上が図られている。

【0056】そして、この光電極12を備えた色素増感型太陽電池(図示せず)は、当該光電極12以外は図1に示した色素増感型太陽電池10と同様の構成を有する。また、光電極12及び光電極12を備えた色素増感型太陽電池の製造方法は特に限定されず、例えば、先に述べた光電極10及び色素増感型太陽電池20と同様の方法により製造することができる。

【0057】[第四実施形態]以下、図6を参照しながら本発明の光電極の第三実施形態について説明する。なお、上述した第一実施形態に関して説明した要素と同一の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図6は、本発明の光電極の第三実施形態の半導体電極の内部構造を示す模式断面図である。

【0058】本実施形態の光電極13(図示せず)は、図6に示すように、半導体電極2の内部層23を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P3のみであり、最外部の層22を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P4のみである以外は、図1に示す光電極10と同様の構成を有している。なお、この場合、最外部の層22を構成する酸化物半導体粒子P4の平均粒径は酸化物半導体粒子P3の平均粒径よりも大きくなるように調節されている。この場合にも、各層ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加することになる。この光電極13においては、上記の構造を有する半導体電極2を備えることにより、当該半導体電極2内における入射光の吸収効率の向上が図られている。

【0059】そして、この光電極13を備えた色素増感型太陽電池(図示せず)は、当該光電極13以外は図1に示した色素増感型太陽電池10と同様の構成を有する。また、光電極13及び光電極13を備えた色素増感型太陽電池の製造方法は特に限定されず、例えば、先に述べた光電極10及び色素増感型太陽電池20と同様の方法により製造することができる。

【0060】以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0061】例えば、上記の実施形態においては、3層の構造を有する半導体電極を備えた光電極及びこれを備える色素増感型太陽電池について説明したが、本発明の光電極及び色素増感型太陽電池はこれに限定されるものではない。例えば、本発明の光電極は、図7に示す光電極14のように、4層以上の層から構成された半導体電極2を備える構成を有していてもよい。例えば、図7に示す光電極14の半導体電極2は、最内部の層21と最



外部の層22と、最内部の層21と最外部の層22との間に配置される内部層23及び24とから構成されている。そして、この場合、半導体電極2の4つの層にそれぞれ含まれている酸化半導体粒子の平均粒径を比較すると、各層ごとの酸化半導体粒子の平均粒径は最内部の層21から最外部の層22にかけて増加するように調節されている。

【0062】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の光電極及び色素増感型太陽電池について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0063】（実施例1）以下に示す手順により、図5に示した光電極12と同様の構成を有する光電極を作製し、更に、この光電極を用いた以外は図3に示す色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する5×20mmのスケールの色素増感型太陽電池を作製した。

【0064】先ず、TiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、日本アエロジル社製、商品名：「P25」、平均粒径：25nm、以下、P25という）にアセチルアセトン、イオン交換水、界面活性剤（東京化成社製、商品名：「Triton-X」）を加え、混練して最内部の層21形成用のスラリー（P25の含有量：15質量%、以下、スラリー1とする）を調製した。

【0065】次に、P25と、市販の大径TiO<sub>2</sub>粒子（アナターゼ、平均粒径：180nm、以下、P180という）とを用い、P25とP180との質量比が、P25：P180=1：1となるようにした以外は前述のスラリー1と同様の調製手順により、内部層23形成用のスラリー（P25の含有量：7.5質量%、P180の含有量：7.5質量%、以下、スラリー2とする）を調製した。

【0066】次に、P180のみを用いた以外は前述のスラリー1と同様の調製手順により、内部層23形成用のスラリー（P180の含有量：15質量%、以下、スラリー3とする）を調製した。

【0067】一方、ガラス基板4（透明導電性ガラス）上にフッ素ドーパされたSnO<sub>2</sub>導電膜3（膜厚：700nm）を形成した透明電極1（厚さ：1.1mm）を準備した。そして、このSnO<sub>2</sub>導電膜3上に、上述のスラリー1をバーコーダを用いて塗布し、次いで乾燥させた。その後、大気中、450℃の条件のもとで30分間焼成した。

【0068】更に、スラリー2及びスラリー3を用いてこの塗布と焼成とを繰り返すことにより、SnO<sub>2</sub>導電膜上に図5に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積：1.0cm<sup>2</sup>、層厚：15μm、最内部の層21の層厚：5μm、内部層23の層厚：5μm、最外部の層22の層厚：5μm）を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。

【0069】その後、半導体電極の裏面に色素を以下のようにして吸着させた。先ず、増感色素としてルテニウム錯体 [cis-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)] を用い、これのエタノール溶液（増感色素の濃度：3×10<sup>-4</sup>mol/L）を調製した。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、80℃の温度条件のもとで20時間放置した。これにより、半導体電極2の内部に増感色素を約1.0×10<sup>-7</sup>mol/cm<sup>2</sup>吸着させた。次に、開放電圧V<sub>oc</sub>を向上させるために、ルテニウム錯体吸着後の半導体電極を4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液に15分浸漬した後、25℃に保持した窒素気流中において乾燥させ、光電極12を完成させた。

【0070】次に、上記の光電極と同様の形状と大きさを有する対極として、電子ビーム蒸着法によりPtが蒸着された透明導電性ガラス電極（Pt薄膜の厚さ：3nm）を作製した。また、電解質Eとして、ヨウ素、ヨウ化リチウム、イミダゾリウム塩を含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有する三井デュボンポリケミカル社製のスペーサーS（商品名：「ハイミラン」）を準備し、図3に示すように、光電極12と対極CEとスペーサーSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して色素増感型太陽電池を完成させた。

【0071】（実施例2）半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により図2に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0072】先ず、P25と、P180とを用い、P25とP180との質量比が、P25：P180=7：3となるようにした以外は前述のスラリー1と同様の調製手順により、内部層23形成用のスラリー（P25の含有量：10.5質量%、P180の含有量：4.5質量%、以下、スラリー4とする）を調製した。

【0073】そして、前述のスラリー1を使用して最内部の層21を形成し、スラリー4を使用して内部層23を形成し、前述のスラリー2を使用して最外部の層22を形成した。以外は実施例1と同様にして、SnO<sub>2</sub>導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積：1cm<sup>2</sup>、層厚：15μm、最内部の層21の層厚：5μm、内部層23の層厚：5μm、最外部の層22の層厚：5μm）を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。

【0074】（実施例3）半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0075】オートクレーブ内に、Tiを含む化学種

(チタンアルコキシド)、イオン交換水、pH調製剤(硝酸、アンモニア等)を入れ、所定の反応条件下において、Tiを含む化学種の加水分解反応を進行させ、次いで、得られるTiO<sub>2</sub>粒子の結晶化を進行させることにより、平均粒径が27nmのTiO<sub>2</sub>粒子(アナターゼ、以下、P27という)を含むコロイド溶液(以下、コロイド溶液1という)を調製した。次に、オートクレーブ内における反応条件を変えたこと以外は上記コロイド溶液1と同様の手順により、平均粒径が56nmのTiO<sub>2</sub>粒子(アナターゼ、以下、P56という)を含むコロイド溶液(以下、コロイド溶液2という)、平均粒径が112nmのTiO<sub>2</sub>粒子(アナターゼ、以下、P112という)を含むコロイド溶液(以下、コロイド溶液3という)、平均粒径が198nmのTiO<sub>2</sub>粒子(アナターゼ、以下、P198という)を含むコロイド溶液(以下、コロイド溶液4という)を調製した。なお、これらのコロイド溶液1~4に含まれるTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径は、光散乱光度計(大塚電子社製)をもちいて、レーザー光の動的光散乱を解析することにより求めた。

【0076】次に、コロイド溶液1~4のそれぞれに対して溶媒希釈や溶媒除去を施すことによりTiO<sub>2</sub>粒子の濃度を調製し、更に、セルロース系の粘度調整剤を加えることにより以下に示すペーストを調製した。

【0077】すなわち、コロイド溶液1を使用してP27のみを含むペースト(P27の含有量; 12質量%、以下、ペースト1という)、コロイド溶液1及びコロイド溶液4を使用してP27とP198との質量比をP27:P198=7:3としたペースト(以下、ペースト2という)、コロイド溶液1及びコロイド溶液4を使用してP27とP198との質量比をP27:P198=1:1としたペースト(以下、ペースト2という)を調製した。

【0078】そして、ペースト1を最内部の層21の形成に用い、ペースト2を内部層23の形成に用い、ペースト3を最外部の層22の形成に用いた。すなわち、ペースト1~3をスクリーン印刷したこと以外は、実施例1と同様手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 1cm<sup>2</sup>、層厚; 12μm、最内部の層21の層厚; 4μm、内部層23の層厚; 4μm、最外部の層22の層厚; 4μm)を形成した。

【0079】(実施例4)半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0080】すなわち、実施例3において用いたペースト2を最内部の層21の形成に用いた。また、実施例3において用いたペースト3を内部層23の形成に用い

た。更に、コロイド溶液4を使用してP198のみを含むペースト(P198の含有量; 12質量%、以下、ペースト4という)を調製し、これを最外部の層22の形成に用いた。

【0081】そして、上記の各ペーストをスクリーン印刷したこと以外は、実施例1と同様手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 1.0cm<sup>2</sup>、層厚; 12μm、最内部の層21の層厚; 4μm、内部層23の層厚; 4μm、最外部の層22の層厚; 4μm)を形成した。

【0082】(実施例5)半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0083】すなわち、実施例3において調製したコロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP112との質量比をP27:P112=7:3としたペースト(P27の含有量; 8.4質量%、P112の含有量; 3.6質量%、以下、ペースト5という)を調製し、これを最内部の層21の形成に用いた。

【0084】また、実施例3において調製したコロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP112との質量比をP27:P112=1:1としたペースト(P27の含有量; 6質量%、P112の含有量; 6質量%、以下、ペースト6という)を調製し、これを内部層23の形成に用いた。更に、実施例4において調製したペースト4を用いて最外部の層22を形成した。

【0085】そして、上記の各ペーストをスクリーン印刷したこと以外は、実施例1と同様手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 1.0cm<sup>2</sup>、層厚; 12μm、最内部の層21の層厚; 4μm、内部層23の層厚; 4μm、最外部の層22の層厚; 4μm)を形成した。

【0086】(実施例6)実施例3において調製したP27のみからなるペースト1を用いて最内部の層21を形成した。また、実施例3において調製したコロイド溶液2を使用してP56のみを含むペースト(P56の含有量; 12質量%、以下、ペースト7という)を調製し、これを内部層23の形成に用いた。更に、実施例4において調製したP198のみからなるペースト4を用いて最外部の層22の形成に用いた。

【0087】そして、上記の各ペーストをスクリーン印刷したこと以外は、実施例1と同様の手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 1.0cm<sup>2</sup>、膜厚12μm、最内部の層21の層厚; 4μm、内部層23の層厚; 4μm、最外部の層22の層厚; 4μm)を形成した。

【0088】(比較例1)実施例1に用いたスラリー1のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極(受光面

の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。

【0089】（比較例2）実施例1に用いたスラリー1調製時の溶媒量を減少させたこと以外は同様に、高濃度のP25を高濃度で含有するスラリー（P25の含有量；40質量％、以下、スラリー5とする）を調製した。そして、このスラリー5のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、スラリー1の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は1回のみ行った。

【0090】（比較例3）実施例1に用いたスラリー4のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、スラリー4の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。

【0091】（比較例4）実施例3に用いたペースト1のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $12\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、ペースト1の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。

【0092】（比較例5）実施例4に用いたペースト4のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $12\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、ペースト4の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。

【0093】（比較例6）実施例1に用いたペースト2のみを用いて1つの層のみからなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $12\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。なお、この場合、ペースト2の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は3回繰り返すことにより行った。

【0094】（比較例7）実施例3において調製したコロイド溶液1及びコロイド溶液2を使用してP27とP

56との質量比を $P27:P56=7:3$ としたペースト（P27の含有量；8.4質量％、P112の含有量；3.6質量％、以下、ペースト8という）を調製した。また、実施例3において調製したコロイド溶液1及びコロイド溶液2を使用してP27とP56との質量比を $P27:P56=1:1$ としたペースト（P27の含有量；6質量％、P56の含有量；6質量％、以下、ペースト9という）を調製した。更に、実施例3において調製したコロイド溶液2を使用してP56のみを含むペースト（P56の含有量；100質量％、以下、ペースト10という）を調製した。

【0095】そして、ペースト8を用いて最内部の層21を形成し、ペースト2を用いて内部層23を形成し、ペースト10を用いて最外部の層22を形成し、3つの層からなる半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、層厚； $12\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製したこと以外は、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0096】（比較例8）実施例3において調製したP27のみからなるペースト1を用いて透明電極1上へのスクリーン印刷による塗布、乾燥、焼成を2回繰り返すことにより最内部の層21を形成した。更に、実施例4において調製したP198のみからなるペースト4を用いて最内部層21上にスクリーン印刷による塗布、乾燥、焼成を行い最外部の層22を形成した。

【0097】そして、実施例1と同様の手順により、透明電極1上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積； $1.0\text{ cm}^2$ 、膜厚 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、最内部の層21の層厚； $8\text{ }\mu\text{m}$ 、最外部の層22の層厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。

【0098】〔電池特性試験〕電池特性試験を行ない、実施例1～実施例7、比較例1の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム製、商品名；「WXS-85-H型」）を用い、AMフィルター（AM-1.5）を通したキセノンランプから $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の疑似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、開放電圧（ $V_{oc}/V$ ）、短絡電流（ $I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$ ）、曲線因子（F.F.）及びエネルギー変換効率（ $\eta/\%$ ）を求めた。実施例1～実施例7、比較例1～比較例8の各色素増感型太陽電池に備えられている光電極の構成と電池特性試験の結果を表1に示す。

【0099】

【表1】

	$I_{sc}$ / $mA \cdot cm^{-2}$	$V_{oc}$ /V	F.F.	$\eta$ /%
実施例 1	13.0	0.71	0.69	6.37
実施例 2	13.2	0.70	0.68	6.28
実施例 3	14.7	0.71	0.69	7.20
実施例 4	14.5	0.72	0.70	7.31
実施例 5	14.8	0.70	0.68	7.04
実施例 6	14.6	0.72	0.69	7.25
比較例 1	11.1	0.67	0.63	4.69
比較例 2	11.3	0.67	0.63	4.77
比較例 3	12.1	0.68	0.65	5.35
比較例 4	11.7	0.67	0.62	4.86
比較例 5	10.0	0.72	0.67	4.82
比較例 6	12.8	0.68	0.63	5.49
比較例 7	12.6	0.68	0.64	5.48
比較例 8	10.8	0.68	0.65	4.77

【0100】表1に示した結果から明らかなように、実施例1～実施例6の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ は、それぞれに対応する比較例1～比較例8の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ よりも高い値を示すことが確認された。

【0101】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、光電極を構成する半導体電極内において高い光閉じ込め効果を得ることが可能となるので、優れた入射光利用率を有する光電極を構成することができる。また、この光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の第一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図である。

【図3】図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【図4】本発明の光電極の第二実施形態の半導体電極の内部構造を示す模式断面図である。

【図5】本発明の光電極の第三実施形態の半導体電極の内部構造を示す模式断面図である。

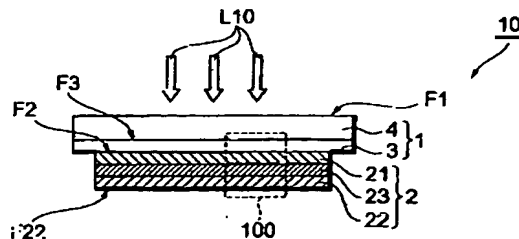
【図6】本発明の光電極の第四実施形態の半導体電極の内部構造を示す模式断面図である。

【図7】図1に示した光電極の他の実施形態を示す模式断面図である。

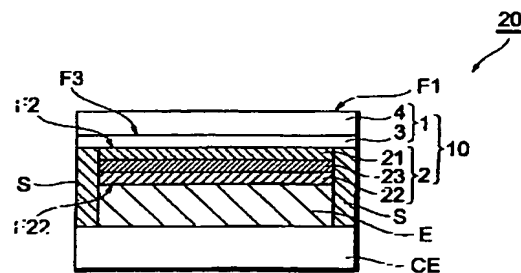
【符号の説明】

1…透明電極、2…半導体電極、3…透明導電膜、4…基板、10、11、12、13、14…光電極、20…色素増感型太陽電池、21…最内部の層、22…最外部の層、63…内部層、100…光電極10の部分領域、CE…対極、E…電解質、F1、F2、F3、…受光面、F22…半導体電極2の裏面、L10…入射光、L12…散乱光、P1…酸化物半導体粒子、P2…増感色素、P3…酸化物半導体粒子、P4…酸化物半導体粒子、S…スペーサー。

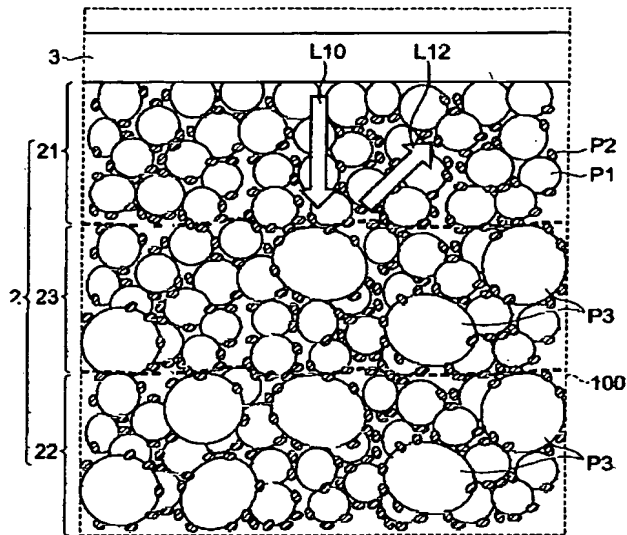
【図1】



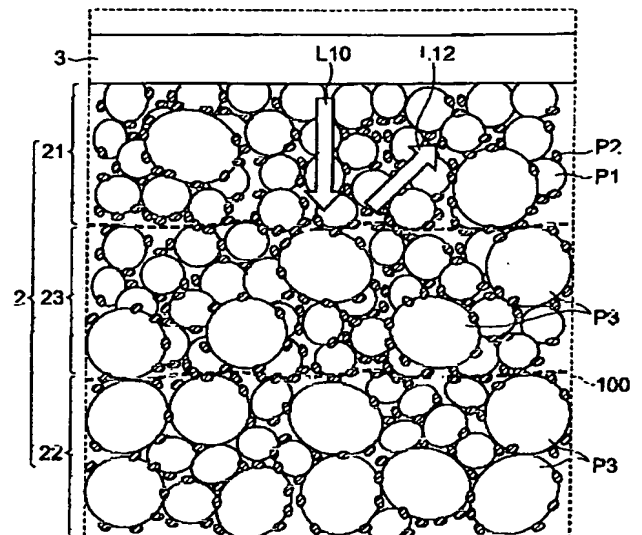
【図3】



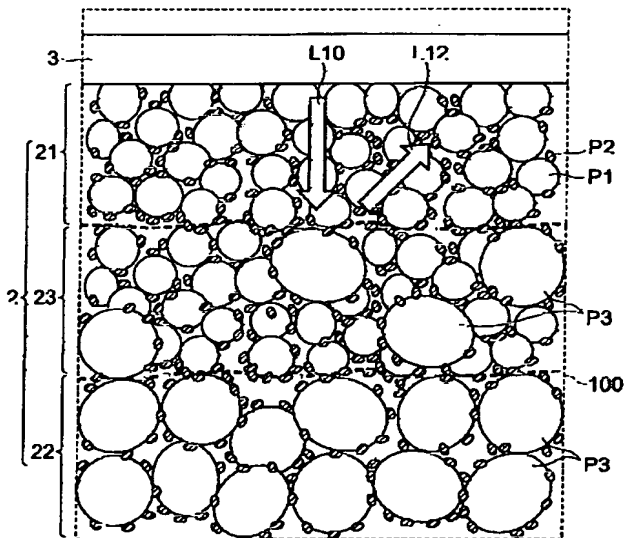
【図2】



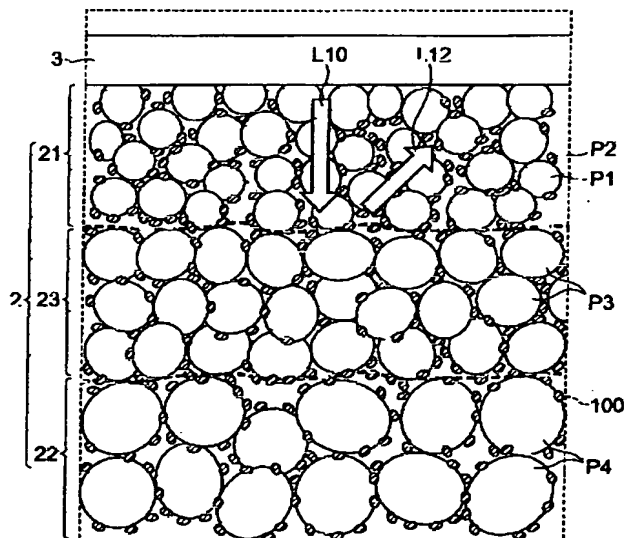
【図4】



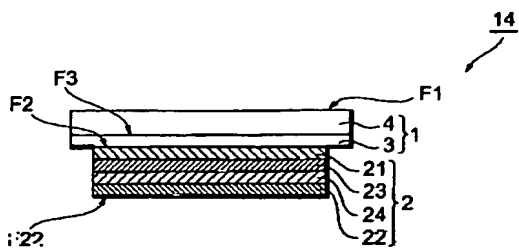
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 月ヶ瀬 あずさ  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 稲葉 忠司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 東 博純  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 元廣 友美  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 豊田 竜生  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(72)発明者 中島 淳二  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(72)発明者 佐野 利行  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
Fターム(参考) 5F051 AA14 CB29 DA20 FA03  
5H032 AA06 AS16 CC14 CC16 EE02  
EE07 EE16 HH00 HH01 HH05